DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.161024

刘平, 刘学军, 刘恩科, 韩彦龙, 李丽君, 白光洁, 许稳, 吕薇, 张强. 山西省太原市旱作农区大气活性氮干湿沉降年度变化特征[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(5): 625−633
Liu P, Liu X J, Liu E K, Han Y L, Li L J, Bai G J, Xu W, Lyu W, Zhang Q. Temporal variation of atmospheric wet/dry reactive nitrogen deposition in Taiyuan rainfed farming area of Shanxi Province[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2017, 25(5): 625−633

山西省太原市旱作农区大气活性氮干湿沉降年度变化特征*

刘　平[1], 刘学军[2], 刘恩科[3], 韩彦龙[3], 李丽君[1], 白光洁[1], 许　稳[2], 吕　薇[1], 张　强[1**]

(1. 山西省农业科学院农业环境与资源研究所/山西省土壤环境与养分资源重点实验室　太原　030031; 2. 中国农业大学资源与环境学院　北京　100193; 3. 山西省农业科学院旱地农业研究中心　太原　030031)

摘　要: 鉴于大气氮素沉降对整个生态系统的重要影响, 我国近年来陆续开展了不同尺度的大气氮素干、湿沉降的研究, 但少有农业区多年连续监测的资料。本研究利用 DELTA 系统、被动采样器和雨量器在山西省太原市郊区阳曲县河村旱作农业区进行了 4 年的监测试验, 观测大气氮素干、湿沉降的时间变异。结果表明: 2011 年 4 月—2015 年 3 月, 河村 4 年大气活性氮 NH_3、HNO_3、NO_2、颗粒态 NO_3^- (pNO_3^-)、颗粒态 NH_4^+ (pNH_4^+)平均沉降量分别为 4.50 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}、3.54 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}、2.56 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}、1.62 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}、2.75 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, 大气氮素干沉降总量为 12.38~18.95 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, 以 2011 年的氮干沉降量最高, 2014 年的最低。2011 年 4 月—2015 年 3 月各月氮干沉降量与氨气沉降量之间存在显著正相关, 相关系数在 0.809 8~0.937 1, 由此可知, 该地区活性氮沉降主要受农业氨气排放的影响。河村 4 年雨水中 NO_3^-、NH_4^+平均浓度分别为 3.20 mg(N)·L^{-1}和 2.43 mg(N)·L^{-1}, 大气氮素湿沉降 11.67~41.31 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}。年度间氮素湿沉降存在很大差异, 以 2012 年氮素年湿沉降量最高, 2014 年最低, 每年大气氮素湿沉降占氮总沉降量的份额超过 50%。此外, 4 年湿沉降中不仅 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 之间、且二者与降雨量也呈显著线性或二次相关关系, 说明降雨量对 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 的湿沉降影响较大。本研究表明太原市旱作农区不同年份间氮素湿沉降比干沉降差异更大, 且总沉降数量较高。虽然是旱作区, 该地区氮素干沉降略低于湿沉降。研究结果为该地区农田氮肥施用和氮素循环监测提供了理论依据。

关键词: 活性氮; 干沉降; 湿沉降; 年度变化; 旱作农区
中图分类号: X53　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1671-3990(2017)05-0625-09

Temporal variation of atmospheric wet/dry reactive nitrogen deposition in Taiyuan rainfed farming area of Shanxi Province*

LIU Ping[1], LIU Xuejun[2], LIU Enke[3], HAN Yanlong[3], LI Lijun[1], BAI Guangjie[1], XU Wen[2], LYU Wei[1], ZHANG Qiang[1**]

(1. Institute of Agricultural Environment and Resources, Shanxi Academy of Agricultural Sciences / Shanxi Key Laboratory of Soil

---

* 山西省财政支农项目(2016ZZCX-13)、山西省回国留学人员科研资助项目(2016-133)和 2016 年度人力资源和社会保障部留学人员科技活动项目择优资助
** 通讯作者: 张强, 主要从事土壤改良与矿区复垦方面的研究。E-mail: sxsnkytfs@163.com
刘平, 主要从事土壤质量与环境化学方面的研究。E-mail: lp709@163.com
收稿日期: 2016-11-16　接受日期: 2016-12-14
* The study was supported by the Shanxi Financial Project (2016ZZCX-13), the Research Project of Shanxi Scholarship Council of China (2016-133) and the Science and Technology Project for Visiting Scholar of Human Resources and Social Security Ministry of China.
** Corresponding author, E-mail: sxsnkytfs@163.com
Received Nov. 16, 2016; accepted Dec. 14, 2016

Environment and Nutrient Resources, Taiyuan 030031, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3. Institute of Dryland Farming, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China)

Abstract: Nitrogen (N) deposition has a series of negative effects on ecosystem, therefore the atmospheric reactive N (Nr) pollution and deposition induced by excessive anthropogenic Nr have become a global environmental concern. Until recent years, researches on Nr deposition and precipitation were conducted at different scales, but still there are few continuous monitoring data about N deposition in rainfed farming areas. Here, the temporal variation of atmospheric wet and dry N deposition was quantified using the DELTA system, passive samplers and rain gauge at Hecun Village (which is Yangqu County, Taiyuan City, Shanxi Province) in a four-year period spanning from April 2011 to March 2015. The results showed the average deposition rates of NH_3, HNO_3, NO_2, particle form of NO_3^- (pNO_3^-) and particle fore of NH_4^+ (pNH_4^+) in the four-year period were 4.50 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, 3.54 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, 2.56 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, 1.62 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1} and 2.75 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, respectively. This led to total dry deposition value of 12.38–18.95 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, with N dry deposition flux being the highest in 2011, and the lowest in 2014. From April 2011 to March 2015, there was a positive linear correlation between monthly dry N deposition and ammonia deposition (with a correlation coefficient range of 0.809 8–0.937 1), indicating that ammonia had a significant influence on N deposition of the study area. Total wet N precipitation range was 11.67–41.31 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1} in the region and the average concentrations of NO_3^--N and NH_4^+-N in rainfall were 3.20 mg(N)·L^{-1} and 2.43 mg(N)·L^{-1}, respectively. There were considerable differences in annual wet N deposition fluxes in the four-year period, of which it was the highest in 2012 and the lowest in 2014. Moreover, wet N deposition accounted for over 50% of total N deposition. Furthermore, there was a positive linear correlation between NO_3^--N and NH_4^+-N concentrations in rainwater in the four-year period, and there was also a positive linear correlation between NO_3^--N concentration and rainfall and then a quadratic correlation was also observed between NH_4^+-N concentration and rainfall. This indicated that rainfall had a significant impact on wet depositions of NO_3^--N and NH_4^+-N. Such high deposition rates of Nr in Taiyuan showed a severe Nr pollution from anthropogenic sources and a significant atmospheric N input in croplands. Overall, there were bigger differences in annual wet N deposition than annual dry N deposition for the investigated four-year period in Taiyuan area. Although tested in dry land, the rate of dry deposition was lower than that of wet precipitation. This study was important for N management referring to Nr deposition in farmlands and for monitoring N cycle in the farmland ecosystem.

Keywords: Reactive nitrogen; Dry deposition; Wet deposition; Annual variation; Rainfed farming area

过量的人为氮排放导致的大气活性氮[主要包括NH_3、NO_2、HNO_3、颗粒态NH_4^+ (pNH_4^+)和颗粒态NO_3^- (pNO_3^-)]污染和沉降已经成为世界范围内关注的问题[1]。随着中国社会经济的快速发展，活性氮的排放以每年3.7%的速度递增，到2010年中国排放的活性氮达56 Tg(1 Tg=10^{12} g)[2]，相应也导致大气NH_3及NO_x排放的急剧增加[3]。大量的活性氮排放使中国一些地区成为高氮沉降量的热点地区[4]。目前，普遍认为中国农田过量施氮引起了严重的环境问题[5-6]，因此我国农业生态系统氮平衡问题受到了广泛关注。有研究指出农业是中国大气沉降氮的主要来源，与20世纪80年代相比，至2010年全国大气氮沉降增加了60%[7]。而我国氮沉降研究起步较晚，从20世纪70年代才开始大气湿沉降的监测[8]；到20世纪90年代，全国性的沉降监测网络基本建立[9]；2004年农田、草原、森林、城市等生态系统氮沉降监测陆续展开[10]。

我国现有氮沉降研究主要集中于对氮湿沉降的监测，大气氮干沉降研究只有零星报道，而且大多是针对大气某些氮化合物干沉降量和总沉降通量的研究[11-13]，缺乏对典型农区氮素干湿沉降多年连续监测结果。山西省是我国重要的能源基地，同时大部分地区属于旱作农业区，因此其大气活性氮的排放也具有特殊性，但相关研究仍属于起步阶段。本研究选取山西省太原市阳曲县河村旱作农业区作为采样点，使用 DELTA 系统、雨量器等仪器综合监测采样点大气活性氮污染状况，并进一步探究其对干湿沉降的贡献。连续 4 年监测了山西省太原市近郊农田区域的大气活性氮状况，定量化当地农田氮素的干、湿沉降输入。另外也明确活性氮组分之间的关系，从而为估算和预测山西省乃至全国农业区中大气活性氮的沉降状况提供基础数据。

1 试验点和研究方法

1.1 采样点基本情况

选取山西省太原市阳曲县凌井店乡河村旱作农业区(112.89°E, 38.05°N)作为采样点。该监测点位于太原市近郊北部 30 km 处，年平均降水量为 440 mm，

年平均气温 10.1 ℃, 无霜期一般为 120~140 d, 年均风速 2.1 $m\cdot s^{-1}$, 主要以西北风为主, 耕地 451.4 hm^2, 人口密度 58 人$\cdot km^{-2}$, 完全依靠自然降水从事农业生产, 属于典型的农业村。采样期为 2011 年 4 月至 2015 年 3 月(文中 2011 年为 2011 年 4 月—2012 年 3 月, 2012 年为 2012 年 4 月—2013 年 3 月, 2013 年为 2013 年 4 月—2014 年 3 月, 2014 年为 2014 年 4 月—2015 年 3 月), 干沉降每月收集 1 次。干、湿沉降仪均放置在河村旱作农业基地, 周边农田主要粮食作物为玉米(*Zea mays*), 平均施肥量 240~275 $kg(N_2O)\cdot hm^{-2}$、105~130 $kg(P_2O_5)\cdot hm^{-2}$, 采样区不存在其他污染源。

1.2　干沉降采样器

干沉降采样器包括 DELTA 系统(1 套)和被动采样器(3 个)。其中 DELTA 系统采集活性氮气体 NH_3、HNO_3 及颗粒态 NH_4^+ 和 NO_3^-, 被动采样器是用于活性氮气体 NO_2 浓度的采集, 所采集的 5 种活性氮用于计算各形态氮及总的氮干沉降量。

1.2.1　DELTA 系统

DELTA 系统是英国爱丁堡生态与水文中心(Centre for Ecology and Hydrology, CEH)开发的利用扩散管与滤膜组联用法长期监测 NH_3、HNO_3、颗粒态 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度的监测系统。DELTA 系统实现了大气中气态 NH_3 和 HNO_3 与气溶胶的分开采集, 有效地减少了滤膜组测定法的误差。由于该系统价格相对低廉, 目前已在英国和欧洲的环境监测中得到了广泛应用[14]。在系统中配置一个小型的泵采集大气的速率为 0.3~0.4 $L\cdot min^{-1}$, 使进入的气体活性氮组分被采样链内扩散管上的吸附剂吸附, 气溶胶中颗粒物被后面的滤膜收集。其中采样链收集硝酸的吸附剂为 1% KOH+1%甘油甲醇溶液, 吸附氨气的扩散管添加吸附剂为 5%柠檬酸甲醇溶液, 收集颗粒物 NO_3^- 加吸附剂为 5% KOH+10%甘油甲醇溶液, 收集颗粒物铵加吸附剂为 13%柠檬酸甲醇溶液, 关于 DELTA 系统的更详细信息见参考文献[14]。采样高度高于地面 1.6 m。由于中国空气污染严重, 本试验采用 37 mm 的滤膜来收集 NO_3^- 和 NH_4^+ 颗粒物, 这个滤膜要大于欧洲监测所采用的 25 mm 的滤膜。

样品的采样周期为 1 个月, 即从 1 个月的月初到月末。样品从采样点采集后立即在 4 ℃下保存, 且在 1 个月内分析完。HNO_3 和 NO_3^-N 颗粒物用 10 mL 0.05% H_2O_2 浸提, NH_3 和 NH_4^+ 颗粒物用 10 mL 高纯水浸提, 溶解之后 NO_3^- 和 NH_4^+ 在 AA3 连续流动分析仪上测定(Bran+Luebbe GmbH, Norderstedt, Germany)。

1.2.2　用于大气 NO_2 收集的被动采样器

大气中 NO_2 采用英国环境变化网络(ECN)所用的标准方法即被动采样器来采集, NO_2 被动采样器内部浸渍有 20%的三乙醇胺吸附剂用于吸附 NO_2 气体, 该采样器安置于距地面 2 m, 每月采样时间为 10~14 d, 时间与其他采样器同步进行, 该采样器在采样点采集两周后收回在 4 ℃下保存, 采用 ECN (www.ecn.ac.uk)在线网站所描述的标准方法-比色法测定收集到的 NO_2 浓度。

1.2.3　大气氮干沉降的计算

大气氮素干沉降的计算采用推断模型法, 一定时间段内的大气氮干沉降量等于一段时间采集的大气活性氮浓度与沉降速率的乘积[15], 公式表示为:

$$F = C \times V_d \tag{1}$$

式中: F 表示一定时段的大气氮干沉降量[$kg(N)\cdot hm^{-2}$], C 表示一段时间的大气活性氮浓度[$\mu g(N)\cdot m^{-3}$], V_d 表示不同活性氮种类的沉降速率[$cm\cdot s^{-1}$]。

大气氮干沉降速率通常由大气沉降速率阻力模型获得, 不同的活性氮气体之间, 及气体和颗粒物均存在较大的差别。本研究中 2011 年 4 月—2013 年 3 月选取 Xu 等[16]对华北地区氮沉降研究所发表的阳曲县农村区域沉降速率(中国农业大学与北京大学合作研究模型计算得出), 由于沉降速率在年份间差异不大, 主要表现在月份间, 因此 2013 年 4 月—2015 年 3 月采用前 3 年相应月份的平均沉降速率。各形态活性氮月沉降速率如表 1 所示。

1.3　湿沉降采集

雨水样品用雨量器(SDM6, 天津产的气象设备)在每次降雨事件后采集。雨量器紧邻 Delta 系统放在宽阔平坦的地方, 收集好的雨水冷冻保存并在 1 个月内分析完。NH_4^+-N 和 NO_3^--N 用上面提到的方法测定。湿沉降的无机氮根据湿沉降中 N 的浓度和量来计算[17]

氮湿沉降的计算公式为:

$$N_{wd} = P \times C_N \times 10 \tag{2}$$

式中: N_{wd} 表示每次降雨氮湿沉降量[$g(N)\cdot hm^{-2}$], P 表示每次降雨量(mm), C_N 表示 NH_4^+-N 或 NO_3^--N 含量[$mg(N)\cdot L^{-1}$], 10是单位换算系数。

$$N_{m,y} = \sum_1^n N_{wd} \times 10^{-3} \tag{3}$$

式中: $N_{m,y}$ 表示 1 月或 1 年的氮湿沉降量[$kg(N)\cdot hm^{-2}$], 即 1 月或 1 年内所有降雨中氮湿沉降量之和。

表 1 华北地区不同年份各形态活性氮月平均干沉降速率

Table 1 Monthly average dry deposition velocities for NH_3, HNO_3, NO_2, pNH_4^+, pNO_3^- in different years in North China $cm \cdot s^{-1}$

年份 Year	活性氮形态 Reactive N form	1月 Jan.	2月 Feb.	3月 Mar.	4月 Apr.	5月 May	6月 Jun.	7月 Jul.	8月 Aug.	9月 Sep.	10月 Oct.	11月 Nov.	12月 Dec.
2011 (2011-04—2012-03)	NH_3	0.30	0.30	0.30	0.30	0.37	0.41	0.44	0.44	0.41	0.36	0.29	0.30
	NO_2	0.01	0.04	0.05	0.10	0.21	0.25	0.27	0.26	0.22	0.17	0.06	0.02
	HNO_3	0.14	0.27	0.34	0.65	1.94	2.26	1.96	1.50	1.45	1.63	0.37	0.20
	pNH_4^+	0.14	0.16	0.21	0.26	0.30	0.35	0.30	0.28	0.22	0.18	0.14	0.12
	pNO_3^-	0.14	0.16	0.21	0.26	0.30	0.35	0.30	0.28	0.22	0.18	0.14	0.12
2012 (2012-04—2013-03)	NH_3	0.30	0.30	0.30	0.30	0.37	0.43	0.46	0.46	0.42	0.36	0.30	0.30
	NO_2	0.02	0.03	0.05	0.11	0.20	0.26	0.29	0.28	0.23	0.16	0.04	0.02
	HNO_3	0.16	0.23	0.34	0.65	1.73	2.19	2.00	1.60	1.74	1.51	0.37	0.18
	pNH_4^+	0.13	0.16	0.20	0.23	0.30	0.31	0.24	0.20	0.22	0.18	0.13	0.13
	pNO_3^-	0.13	0.16	0.20	0.23	0.30	0.31	0.24	0.20	0.22	0.18	0.13	0.13
2013 (2013-04—2014-03)	NH_3	0.30	0.30	0.30	0.30	0.36	0.31	0.33	0.34	0.31	0.27	0.30	0.30
	NO_2	0.02	0.04	0.07	0.10	0.20	0.19	0.20	0.20	0.17	0.12	0.02	0.04
	HNO_3	0.19	0.26	0.35	0.61	1.95	1.64	1.55	1.24	1.23	1.15	0.19	0.26
	pNH_4^+	0.12	0.15	0.21	0.25	0.33	0.26	0.22	0.19	0.17	0.14	0.12	0.15
	pNO_3^-	0.13	0.12	0.15	0.21	0.25	0.26	0.22	0.19	0.17	0.14	0.12	0.15
2014 (2014-04—2015-03)	NH_3	0.30	0.30	0.30	0.30	0.36	0.31	0.33	0.34	0.31	0.27	0.30	0.30
	NO_2	0.02	0.04	0.07	0.10	0.20	0.19	0.20	0.20	0.17	0.12	0.02	0.04
	HNO_3	0.19	0.26	0.35	0.61	1.95	1.64	1.55	1.24	1.23	1.15	0.19	0.26
	pNH_4^+	0.12	0.15	0.21	0.25	0.33	0.26	0.22	0.19	0.17	0.14	0.12	0.15
	pNO_3^-	0.12	0.15	0.21	0.25	0.33	0.26	0.22	0.19	0.17	0.14	0.12	0.15

pNH_4^+和pNO_3^-分别为颗粒态NH_4^+和NO_3^-。pNH_4^+ and pNO_3^- are particle forms of NH_4^+ and NO_3^-, respectively.

1.4 数据处理

所有试验数据均采用 Microsoft Excel 2003 软件处理并制图。

2 结果与分析

2.1 大气氮干沉降中各活性氮浓度及其沉降量月变化

研究区大气NH_3、HNO_3、NO_2、pNO_3^-和pNH_4^+ 4年平均浓度分别为4.17 $\mu g(N) \cdot m^{-3}$、1.49 $\mu g(N) \cdot m^{-3}$、6.10 $\mu g(N) \cdot m^{-3}$、2.58 $\mu g(N) \cdot m^{-3}$和4.10 $\mu g(N) \cdot m^{-3}$，NO_2浓度在5种活性氮成分中最高；由于气体和颗粒物的月沉降速率均存在较大差别，NH_3、HNO_3、NO_2、pNO_3^-和pNH_4^+沉降量分别为4.50 $kg(N) \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$、3.54 $kg(N) \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$、2.56 $kg(N) \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$、1.62 $kg(N) \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$和2.75 $kg(N) \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$。本试验区氧化态氮($HNO_3$、$NO_2$和$pNO_3^-$)沉降略高于还原态氮($NH_3$和$pNH_4^+$)，二者之比为1.06。大气氮素干沉降通量为12.38~18.95 $kg(N) \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$，平均达14.98 $kg(N) \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$，占氮素年总沉降通量的28%~51%。就各活性氮的干沉降通量来看，该试验点作为农区，表现在气态NH_3>NO_2，颗粒物pNH_4^+>pNO_3^-。图1的年际间比较结果表明，研究区4年各月以2011年的氮干沉降量最大，2014年的最小。图2显示除冬季3个月氮干沉降量较小外，其他月份氮干沉降数量差别较小。该区氮干沉降通量除2011年外最大值出现在5月、6月份，尤其以5月份出现最多，而氨气峰值也出现在5月、6月份，说明在施肥较为集中的5、6月份，随之沉降的氮素也增多，可知该区域氮的干沉降主要受农业施肥的影响。进一步分析表明，2011—2015年各月氮干沉降量与氨气沉降量之间存在显著正相关，总相关系数为0.811 2(图3)，说明本试验区氨气的沉降在活性氮沉降中占较大比重。尽管NO_2沉降量次之，但其与总活性氮沉降之间的相关性未达显著水平。由此可知，该地区活性氮总沉降受农业氨气排放影响较大。

2.2 大气氮湿沉降变化及降雨中无机氮之间关系

一直以来人们对湿沉降关注较多，研究者发现氮湿沉降与降雨量密切相关，且不同年份之间差别较大。河村2011—2015年降雨量为285.25~523.87 mm，雨水中NO_3^-和NH_4^+平均浓度分别为3.20 $mg(N) \cdot L^{-1}$和

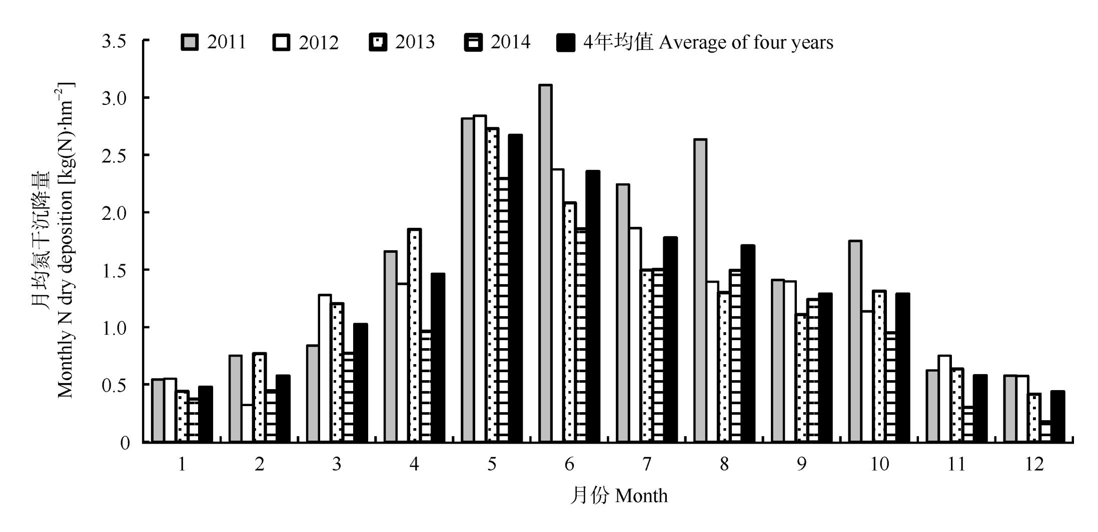


图 1　2011 年 4 月—2015 年 3 月研究区月平均大气氮干沉降量

Fig. 1　Monthly average N dry deposition in the study area from April 2011 to March 2015

2011 年为 2011 年 4 月—2012 年 3 月, 2012 年为 2012 年 4 月—2013 年 3 月, 2013 年为 2013 年 4 月—2014 年 3 月, 2014 年为 2014 年 4 月—2015 年 3 月。2011 is Apr. 2011–Mar. 2012; 2012 is Apr. 2012–Mar. 2013; 2013 is Apr. 2013–Mar. 2014; 2014 is Apr. 2014–Mar. 2015.

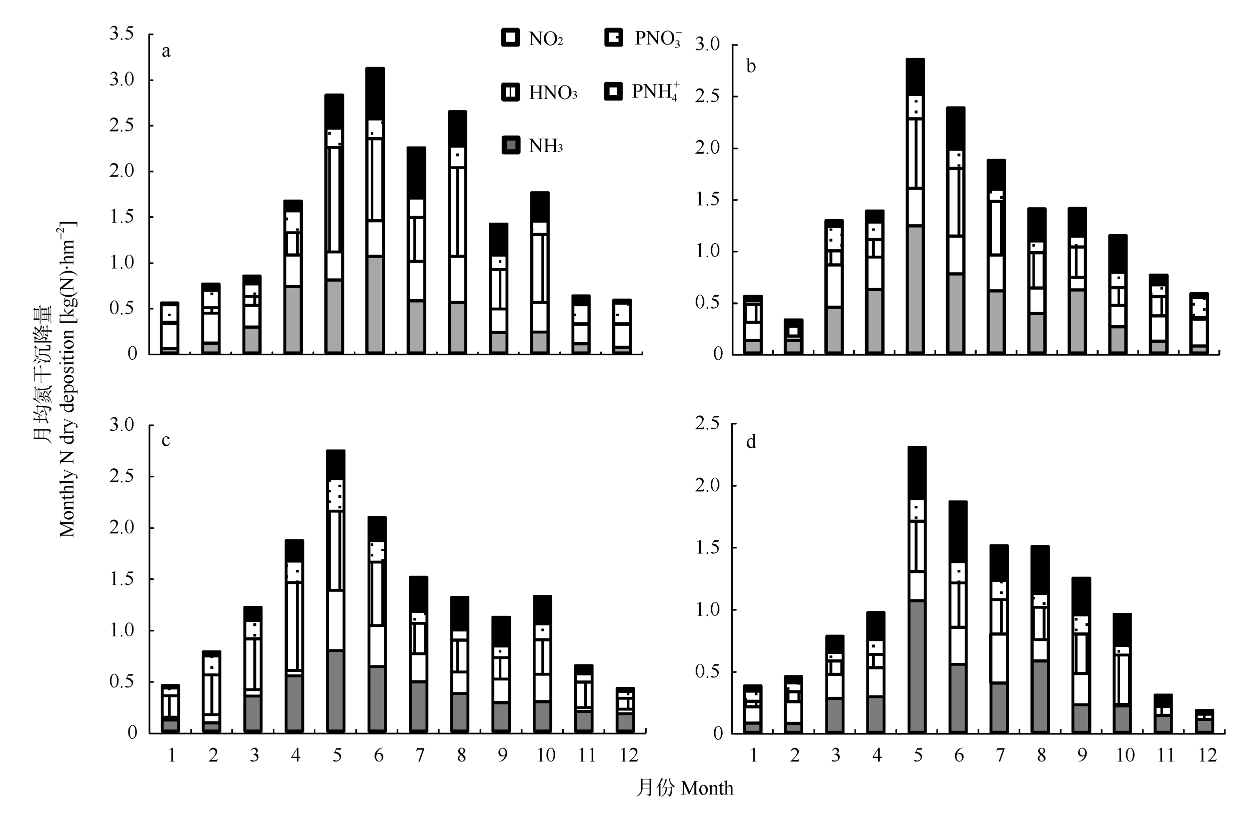


图 2　2011 年 4 月—2015 年 3 月研究区不同形态活性氮的月均干沉降量

Fig. 2　Monthly dry deposition of different reactive N forms in the study from April 2011 to March 2015

a 为 2011 年 4 月—2012 年 3 月, b 为 2012 年 4 月—2013 年 3 月, c 为 2013 年 4 月—2014 年 3 月, d 为 2014 年 4 月—2015 年 3 月。pNH_4^+和 pNO_3^-分别为颗粒态 NH_4^+和 NO_3^-。a: Apr. 2011–Mar. 2012; b: Apr. 2012–Mar. 2013; c: Apr. 2013–Mar. 2014; d: Apr. 2014–Mar. 2015. pNH_4^+ and pNO_3^- are NH_4^+, NO_3^- in particle form, respectively.

2.43 mg(N)·L^{-1}, 大气无机态氮湿沉降量为 11.67~41.31 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, 其中 NO_3^--N 沉降量占 39%~51%, NH_4^+-N 沉降量占 49%~61%, 且以 2012 年氮素年湿沉降量最高, 2014 年最低(图 4), 4 年氮湿沉降量占各自年总氮沉降量的 49%~72%。本监测点为干旱农区, 但从占氮总沉降的份额看, 湿沉降量超过 50%, 其旱作区特征不太明显。图 5 显示 2011—2013 年每月沉降的 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 之间显著正线性相关, 而 2014 年这种关系变为二次相关关系。图 6 进一步表明 4 年中降雨量分别与 NO_3^--N 和

NH_4^+-N 呈显著正线性相关或二次相关关系，相关系数平均分别达 0.781 5 和 0.678 3，说明 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 的 2/3 以上的沉降量取决于降雨量大小。

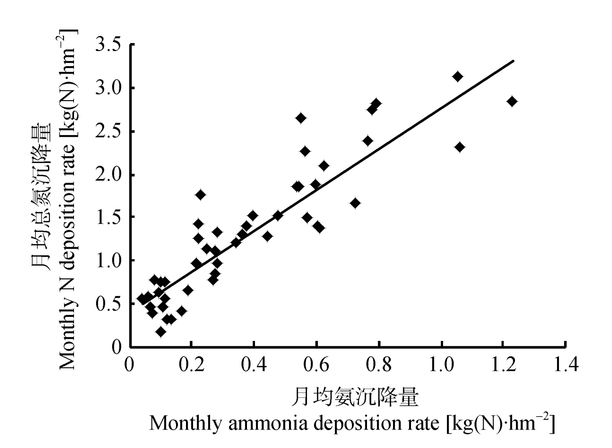


图 3　2011 年 4 月—2015 年 3 月研究区氨月均沉降量与氮月均总沉降量之间关系

Fig. 3　Relationship between monthly ammonia deposition rate and total N deposition rate from Apr. 2011 to Mar. 2015 in the study area

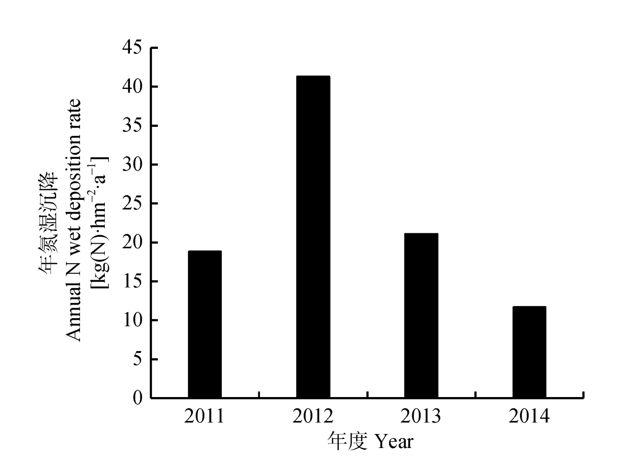


图 4　2011 年 4 月—2015 年 3 月研究区年氮素湿沉降变化

Fig. 4　N wet deposition in the study area from Apr. 2011 to Mar. 2015

2011 年为 2011 年 4 月—2012 年 3 月, 2012 年为 2012 年 4 月—2013 年 3 月, 2013 年为 2013 年 4 月—2014 年 3 月, 2014 年为 2014 年 4 月—2015 年 3 月。2011: Apr. 2011–Mar. 2012; 2012: Apr. 2012–Mar. 2013; 2013: Apr. 2013–Mar. 2014; 2014: Apr. 2014–Mar. 2015.

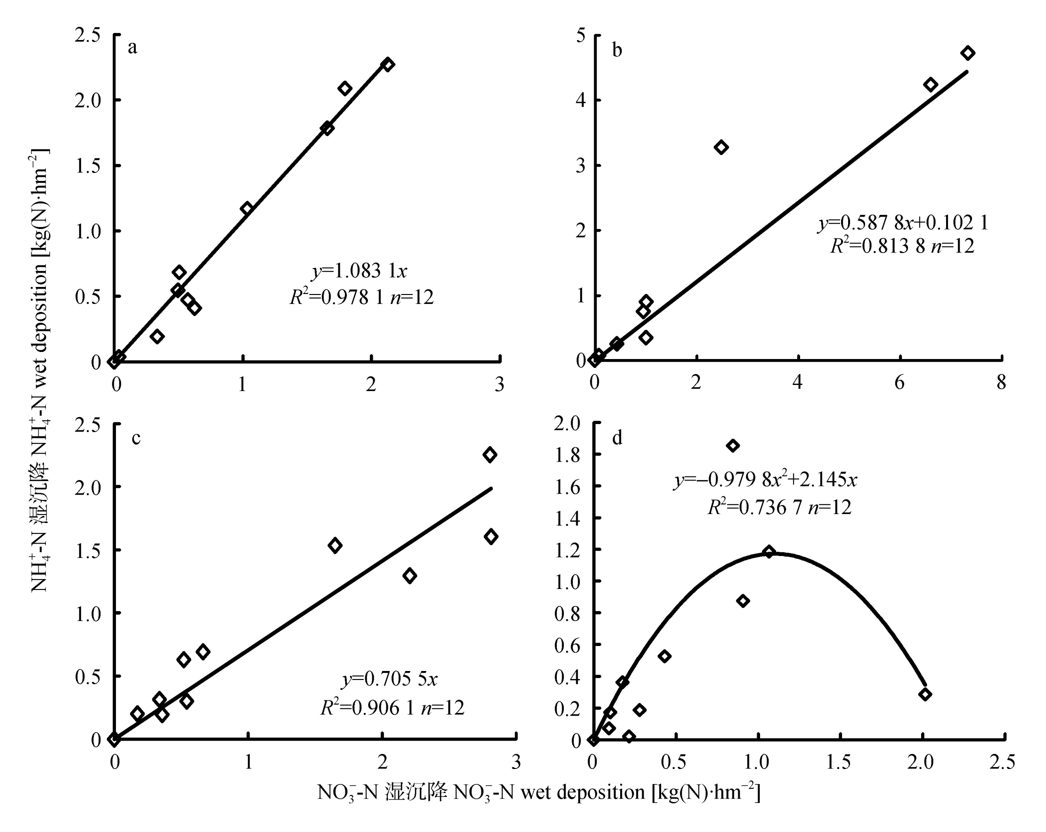


图 5　2011 年 4 月—2015 年 3 月研究区雨水中 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 月沉降量之间关系

Fig. 5　Relationship between monthly nitrate and ammonia deposition in rainfall from Apr. 2011 to Mar. 2015

a 为 2011 年 4 月—2012 年 3 月, b 为 2012 年 4 月—2013 年 3 月, c 为 2013 年 4 月—2014 年 3 月, d 为 2014 年 4 月—2015 年 3 月。a: Apr. 2011–Mar. 2012; b: Apr. 2012–Mar. 2013; c: Apr. 2013–Mar. 2014; d: Apr. 2014–Mar. 2015

3　讨论与结论

大气氮干沉降是大气氮沉降的重要组成部分，其在欧洲占氮沉降量的 10%~90%[18]。随着研究方法的成熟和重视程度加大，近些年我国各地陆续开始了对干沉降的研究。本研究结果表明，山西省太原市

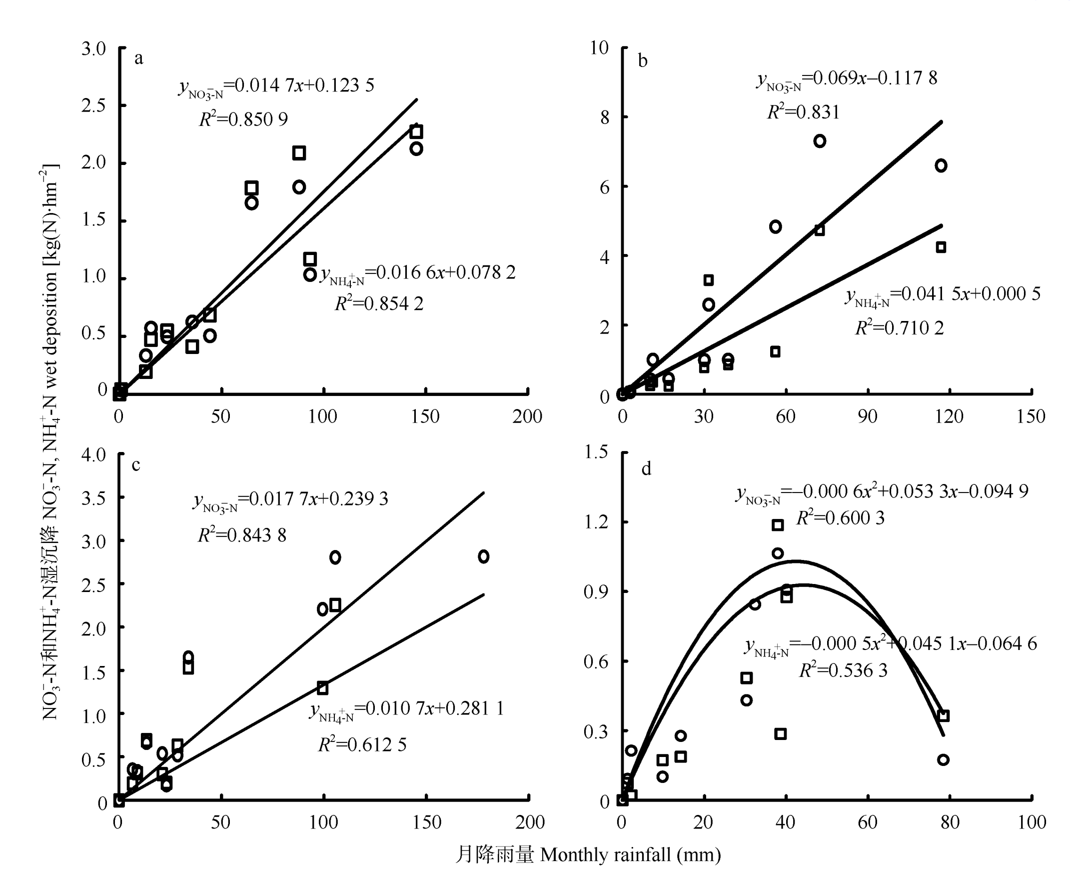


图 6　2011 年 4 月—2015 年 3 月研究区湿沉降中 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 月沉降量分别与降雨量间关系

Fig. 6　Relationship between monthly nitrate or ammonia deposition and rainfall from Apr. 2011 to Mar. 2015

a 为 2011 年 4 月—2012 年 3 月, b 为 2012 年 4 月—2013 年 3 月, c 为 2013 年 4 月—2014 年 3 月, d 为 2014 年 4 月—2015 年 3 月。a: Apr. 2011–Mar. 2012; b: Apr. 2012–Mar. 2013; c: Apr. 2013–Mar. 2014; d: Apr. 2014–Mar. 2015

阳曲县凌井店乡河村旱作农业区 2011 年 4 月—2015 年 3 月 4 年大气氮素干沉降通量平均达 14.98 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}, 占氮素年总沉降通量的 28%~51%。监测期内干沉降呈逐年下降趋势, 可能与近两年玉米价格走低, 农民施肥量投入减少有关。4 年各月氮干沉降量与氨气沉降量之间存在显著正相关, 相关系数为 0.811 2, 且氨气峰值出现在施肥较为集中的 5、6 月份。一般认为大气中 NH_4^+-N 主要来自土壤、肥料和家畜粪便中 NH_4^+-N 的挥发和含氮有机物的燃烧[19-20], NO_3^--N 主要来自工业活动和汽车尾气的排放及氮的自然氧化(如雷击)[21]。刘杰云等[22]也认为其他排放源如养殖场外和交通源释放的氨气一般在高温季 7、8 月份浓度较高。由此可知, 该区域氮的干沉降主要受氨气排放影响较大。Xu 等[16]对全国大气活性氮的监测也得出类似的结论, 表明 NH_3 和 NO_2 的年排放量和各自的沉降量呈极显著的正相关。另外, 4 年监测期间 NH_3/NO_2 的年均摩尔浓度比为 1.9, 其比值>1, 说明农业源的贡献较大[23]。采样区周围没有任何厂矿污染源, 活性氮排放源单一, 综合考虑该区域农业施用氮肥对氮的干沉降影响较大。

虽然是旱作区, 该地区有些年份氮素干沉降低于湿沉降, 湿沉降占各自年总氮沉降量的 49%~72%。而 2010 年在山西省古城镇的研究表明氮的干沉降是湿沉降的 3 倍[24], 陕西省不同生态区氮素沉降研究认为氮湿沉降占到 62%以上[25-26]。此外, 与国内的一些研究相比, 本研究降雨中无机氮 NO_3^- 和 NH_4^+ 平均浓度分别为 3.20 mg(N)·L^{-1} 和 2.43 mg(N)·L^{-1}, 高于东部及南部的一些研究结果[27], 大气湿沉降除 2012 年外其余年份均低于广东肇庆森林采样点、浙江农田区域以及上海、广州等地[28-30]。相对于北方地区(华北、东北、西北地区)降雨输入的氮量 5.1~25.4 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1} 而言, 本研究区有些年份高于上限值 25.4 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}[31-34]。同其他研究者结果类似, 降雨量分别与 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 呈显著的正线性相关或二次相关关系, 相关系数平均分别达 0.781 5 和 0.678 3, 所以降雨量显著影响氮素的湿沉降[26,35-36]。雨水中 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 分别呈线性和二次正相关, 可以推测 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 在雨水中以某种稳定的物质存在。

通过太原市郊区阳曲县河村(4 年)大气氮输入的定期监测，研究显示，平均湿沉降 NH_4^+-N、NO_3^--N 及干沉降 NH_3、HNO_3、NO_2、pNH_4^+、pNO_3^-分别占沉降量的 26.7%、33.4%、12.0%、9.4%、6.8%、7.3% 和 4.3%，平均干沉降占总沉降量的 39.9%。大气氮素干沉降量为 12.38~18.95 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}，湿沉降量为 11.67~41.31 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}，总沉降量平均值略低于全国 43 个点的平均大气氮干、湿沉降 39.9 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}[16]，也低于有的南方城市采样点，例如雷州半岛典型农田大气氮沉降总量达 42.9 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}[37]。但稍高于湖南亚热带地区森林，农田的大气氮沉降(包括干沉降和湿沉降)为 22~55 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}[15]。尽管有些地区显示湿沉降占 90.4%以上[25]，但是，随着人们对大气活性氮干沉降研究的逐渐增多，已有研究结果表明氮素干沉降在其总沉降中占有很大比重[26]，本研究也证实这一结论。此外，本研究大气氮素干沉降速率采用中国农业大学与北京大学合作研究模型计算得出，相对于以前研究计算出的各活性氮干沉降量准确性更高些。总之，4 年大气氮总沉降平均值 38.9 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1} 已远超氮沉降对陆地生态系统影响警戒线 10 kg(N)·hm^{-2}·a^{-1}，目前该区域氮的沉降将会对农田生态系统养分循环产生较大影响[38-39]。本监测有助于该地区农田施用氮肥或监测氮素循环时合理估算大气输入的氮素。

参考文献 References

[1] Compton J E, Harrison J A, Dennis R L, et al. Ecosystem services altered by human changes in the nitrogen cycle: A new perspective for US decision making[J]. Ecology Letters, 2011, 14(8): 804–815

[2] Cui S H, Shi Y L, Groffman P M, et al. Centennial-scale analysis of the creation and fate of reactive nitrogen in China (1910–2010)[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(6): 2052–2057

[3] Liu X J, Duan L, Mo J M, et al. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: An overview[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2251–2264

[4] Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, et al. Nitrogen cycles: Past, present, and future[J]. Biogeochemistry, 2004, 70(2): 153–226

[5] Gu B J, Ju X T, Chang J, et al. Integrated reactive nitrogen budgets and future trends in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(28): 8792–8797

[6] 张卫峰，马林，黄高强，等. 中国氮肥发展、贡献和挑战[J]. 中国农业科学, 2013, 46(15): 3161–3171
Zhang W F, Ma L, Huang G Q, et al. The development and contribution of nitrogenous fertilizer in China and challenges faced by the country[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(15): 3161–3171

[7] Liu X J, Zhang Y, Han W X, et al. Enhanced nitrogen deposition over China[J]. Nature, 2013, 494(7438): 459–462

[8] 鲁如坤，史陶钧. 金华地区降雨中养分含量的初步研究[J]. 土壤学报, 1979, 16(1): 81–84
Lu R K, Shi T J. The content of plant nutrients of precipitation in Jin-hua District of Zhejiang Province[J]. Acta Pedologica Sinica, 1979, 16(1): 81–84

[9] 丁国安，徐晓斌，王淑凤，等. 中国气象局酸雨网基本资料数据集及初步分析[J]. 应用气象学报, 2004, 15(S): 85–94
Ding G A, Xu X B, Wang S F, et al. Database from the acid rain network of China meteorological administration and its preliminary analyses[J]. Journal of Applied Meteorological Science, 2004, 15(S): 85–94

[10] 刘学军，张福锁. 环境养分及其在生态系统养分资源管理中的作用：以大气氮沉降为例[J]. 干旱区研究, 2009, 26(3): 306–311
Liu X J, Zhang F S. Nutrient from environment and its effect in nutrient resources management of ecosystems: A case study on atmospheric nitrogen deposition[J]. Arid Zone Research, 2009, 26(3): 306–311

[11] 王小治，朱建国，高人，等. 太湖地区氮素湿沉降动态及生态学意义：以常熟生态站为例[J]. 应用生态学报，2004, 15(9): 1616–1620
Wang X Z, Zhu J G, Gao R, et al. Dynamics and ecological significance of nitrogen wet-deposition in Taihu Lake region — Taking Changshu agro-ecological experiment station as an example[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004, 15(9): 1616–1620

[12] 赵鹏，朱彤，梁宝生，等. 北京郊区农田夏季大气颗粒物质量和离子成分谱分布特征[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 193–199
Zhao P, Zhu T, Liang B S, et al. Characteristics of mass distributions of aerosol particle and its inorganic water soluble ions in summer over a suburb farmland in Beijing[J]. Environmental Science, 2006, 27(2): 193–199

[13] 许稳，金鑫，罗少辉，等. 西宁近郊大气氮干湿沉降研究[J]. 环境科学, 2017, 38(4), doi: 10.13227/j.hjkx.201609237
Xu W, Jin X, Luo S H, et al. Dry and bulk nitrogen deposition in suburbs of Xining City[J]. Environmental Science, 2017, 38(4), doi: 10.13227/j.hjkx.201609237

[14] Tang Y S, Simmons I, van Dijk N, et al. European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2009, 133(3/4): 183–195

[15] Shen J L, Li Y, Liu X J, et al. Atmospheric dry and wet nitrogen deposition on three contrasting land use types of an agricultural catchment in subtropical central China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 67: 415–424

[16] Xu W, Luo X S, Pan Y P, et al. Quantifying atmospheric nitrogen deposition through a nationwide monitoring network across China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15: 12345–12360

[17] Liu X J, Ju X T, Zhang Y, et al. Nitrogen deposition in

agroecosystems in the Beijing area[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2006, 113(1/4): 370–377

[18] Erisman J, Hensen A, Fowler D, et al. Dry deposition monitoring in Europe[J]. Water, Air and Soil Pollution: Focus, 2001, 1(5/6): 17–27

[19] Dentener F J, Crutzen P J. A three-dimensional model of the global ammonia cycle[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1994, 19(4): 331–369

[20] Jenkinson D S. An introduction to the global nitrogen cycles[J]. Soil Use and Management, 1990, 6(2): 56–61

[21] 周薇, 王兵, 李钢铁. 大气氮沉降对森林生态系统影响的研究进展[J]. 中央民族大学学报: 自然科学版, 2010, 19(1): 34–40
Zhou W, Wang B, Li G T. Progress on the impact of atmospheric nitrogen deposition on forest ecosystems[J]. Journal of MUC: Natural Sciences Edition, 2010, 19(1): 34–40

[22] 刘杰云, 况福虹, 唐傲寒, 等. 不同排放源周边大气环境中 NH_3 浓度动态[J]. 生态学报, 2013, 33(23): 7537–7544
Liu J Y, Kuang F H, Tang A H, et al. Dynamics of atmospheric ammonia concentrations near different emission sources[J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(23): 7537–7544

[23] Xu W, Zheng K, Liu X J, et al. Atmospheric NH_3 dynamics at a typical pig farm in China and their implications[J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, 5(3): 455–463

[24] 刘平, 刘学军, 骆晓声, 等. 山西北部农村区域大气活性氮沉降特征[J]. 生态学报, 2016, 36(17): 5353–5359
Liu P, Liu X J, Luo X S, et al. The atmospheric deposition characteristics of reactive nitrogen (Nr) species in Shuozhou area[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(17): 5353–5359

[25] 魏样, 同延安, 段敏, 等. 陕北典型农区大气干湿氮沉降季节变化[J]. 应用生态学报, 2010, 21(1): 255–259
Wei Y, Tong Y A, Duan M, et al. Atmospheric dry and wet nitrogen deposition in typical agricultural areas of North Shaanxi[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(1): 255–259

[26] 梁婷, 同延安, 林文, 等. 陕西省不同生态区大气氮素干湿沉降的时空变异[J]. 生态学报, 2014, 34(3): 738–745
Liang T, Tong Y A, Lin W, et al. Spatial-temporal variability of dry and wet deposition of atmospheric nitrogen in different ecological regions of Shaanxi[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(3): 738–745

[27] Yang R, Hayashi K, Zhu B, et al. Atmospheric NH_3 and NO_2 concentration and nitrogen deposition in an agricultural catchment of Eastern China[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(20): 4624–4632

[28] Fang Y T, You M, Koba K, et al. Nitrogen deposition and forest nitrogen cycling along an urban-rural transect in southern China[J]. Global Change Biology, 2011, 17(2): 872–885

[29] 陈义, 唐旭, 杨生茂, 等. 杭州稻麦菜轮作地区大气氮湿沉降[J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6102–6109
Chen Y, Tang X, Yang S M, et al. Atmospheric N wet deposition in Hangzhou region under rice-wheat-vegetable cropping system[J]. Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(11): 6102–6109

[30] Yu W T, Jiang C M, Ma Q, et al. Observation of the nitrogen deposition in the lower Liaohe River Plain, Northeast China and assessing its ecological risk[J]. Atmospheric Research, 2011, 101(1/2): 460–468

[31] 李生秀, 寸待贵, 高亚军, 等. 黄土旱塬降水向土壤输入的氮素[J]. 干旱地区农业研究, 1993, 11(S): 83–92
Li S X, Cun D G, Gao Y J, et al. Mineral nitrogen introduced into soil by precipitation on Loess dry land[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 1993, 11(S): 83–92

[32] 吴刚, 冯宗炜, 王效科, 等. 黄淮海平原农林生态系统 N、P、K 营养元素循环——以泡桐-小麦、玉米间作系统为例[J]. 应用生态学报, 1993, 4(2): 141–145
Wu G, Feng Z W, Wang X K, et al. N, P and K recyclings in an agroforestrial ecosystem of Huanghuaihai Plain: With *Paulownia elongata*-intercropped wheat and maize as an example[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 1993, 4(2): 141–145

[33] 罗良国, 闻大中, 沈善敏. 北方稻田生态系统养分平衡研究[J]. 应用生态学报, 1999, 10(3): 301–304
Luo L G, Wen D Z, Shen S M. Nutrient balance in rice field ecosystem of northern China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 1999, 10(3): 301–304

[34] 李世清, 李生秀. 陕西关中湿沉降输入农田生态系统中的氮素[J]. 农业环境保护, 1999, 18(3): 97–101
Li S Q, Li S X. Nitrogen added to ecosystems by wet deposition in Guanzhong Area in Shaanxi[J]. Agro-Environmental Protection, 1999, 18(3): 97–101

[35] 张颖, 刘学军, 张福锁, 等. 华北平原大气氮素沉降的时空变异[J]. 生态学报, 2006, 26(6): 1633–1639
Zhang Y, Liu X J, Zhang F S, et al. Spatial and temporal variation of atmospheric nitrogen deposition in North China Plain[J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, 26(6): 1633–1639

[36] 郑祥洲, 张玉树, 丁洪, 等. 闽西北农田生态系统中大气氮湿沉降研究[J]. 水土保持学报, 2012, 26(3): 127–130
Zheng X Z, Zhang Y S, Ding H, et al. Nitrogen wet-deposition in agro-ecosystem of northwestern Fujian Province[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2012, 26(3): 127–130

[37] 骆晓声, 石伟琦, 鲁丽, 等. 我国雷州半岛典型农田大气氮沉降[J]. 生态学报, 2014, 34(19): 5541–5548
Luo X S, Shi W Q, Lu L, et al. Nitrogen deposition in typical cropland in the Leizhou Peninsula, China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(19): 5541–5548

[38] Krupa S V. Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation: A review[J]. Environmental Pollution, 2003, 124(2): 179–221

[39] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(1): 1–42